

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-223617

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl. H01F 1/08
C22C 33/02
C22C 38/00
C22C 38/00
H01F 1/053

(21)Application number : 08-336990 (71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS
CORP

(22)Date of filing : 17.12.1996 (72)Inventor : WATANABE MUNEAKI
TAKESHITA TAKUO

**(54) RARE EARTH-B-FE SINTERED MAGNET SUPERIOR IN CORROSION
RESISTANCE AND MAGNETIC CHARACTERISTIC AND MANUFACTURING
METHOD THEREOF**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the corrosion resistance and magnetic characteristic.

SOLUTION: This magnet has a compsn. composed of an R₂Fe₁₄B phase (R is at least one of rare earth elements, including Y) and grain boundary phase existing round that phase. The grain boundary phase contains at least one of Ni, Co, Mn, Cr, Ti, V, Al, Ga, In, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, Si, Re and W 20-90atom.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.1996

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2891215

[Date of registration] 26.02.1999

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-223617

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| H 0 1 F 1/08 | | | H 0 1 F 1/08 | B |
| C 2 2 C 33/02 | | | C 2 2 C 33/02 | H |
| | 38/00 | 3 0 3 | 38/00 | 3 0 3 D |
| | | 3 0 4 | | 3 0 4 |
| H 0 1 F 1/053 | | | H 0 1 F 1/04 | H |
| 審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平8-336990
 (62) 分割の表示 特願平1-119991の分割
 (22) 出願日 平成1年(1989)5月12日

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
 (72) 発明者 渡辺 宗明
 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 武下 拓夫
 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内
 (74) 代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐食性および磁気特性に優れた希土類-B-F e系焼結磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐食性および磁気特性にすぐれた希土類-B-F e系焼結磁石およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 R₂F e₁₄B相(RはYを含む希土類元素のうち1種または2種以上)および上記R₂F e₁₄B相のまわりに存在する粒界相からなる組織を有するR-B-F e系焼結磁石であって、上記粒界相は、Ni, Co, Mn, Cr, Ti, V, Al, Ga, In, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, Si, ReおよびWのうち少なくとも1種:20~90原子%を含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R_2Fe_{14}B$ 相（Rは、Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上）および上記 $R_2Fe_{14}B$ 相のまわりに存在する粒界相とからなる組織を有するR-B-Fe系焼結磁石であって、
上記粒界相は、Ni, Co, Mn, Cr, Ti, V, Al, Ga, In, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, Si, ReおよびWのうち少なくとも1種（以下、Mという）：20～90原子%を含む粒界相であることを特徴とする耐食性および磁気特性に優れた希土類-B-Fe系焼結磁石。

【請求項2】 R-B-Fe系合金粉末と、M粉末またはMの水素化物粉末を配合し、混合して混合粉末とし、これら混合粉末を成形して成形体を作製し、これら成形体を焼結することを特徴とする請求項1記載の耐食性および磁気特性に優れた希土類-B-Fe系焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐食性および磁気特性にすぐれた希土類-B-Fe系焼結磁石に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、従来のSm-Co系磁石に比べて、より高い磁気特性を有し、かつ資源的にも高価なSmやCoを必ずしも含まない、Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種（以上、Rで示す）、BおよびFeを必須成分とするR-B-Fe系永久磁石が発明された。このR-B-Fe系永久磁石は、その優れた磁気特性を有する一方で、非常に腐食され易く、それに伴う磁気特性の劣化が著しいという欠点を合わせ持っている。

【0003】このR-B-Fe系永久磁石は、所定のR-B-Fe系合金粉末を圧縮成形し、焼結することにより製造されるものであるが、このR-B-Fe系永久磁石の組成は、図1に示されているように、 $R_2Fe_{14}B$ 相：a、上記 $R_2Fe_{14}B$ 相の粒界部分に存在するRリッチ相（ R_9Fe_5 相、 R_7Fe_3 相などから構成されていると言われている）：b、およびRFe₂B相からなるBリッチ相：cから主として構成されており、上記腐食の原因は、主として粒界部分に存在するRリッチ相：bが腐食されやすい相であるために、Rリッチ相：bを介して粒界腐食が内部に進行することによるものと言われている。

【0004】これらの対策として、特開昭61-185910号公報では、R-B-Fe系永久磁石の表面にZnの薄膜を拡散形成する方法、特開昭61-270308号公報では、R-B-Fe系永久磁石の表面層を除去したのち、Alの薄膜を被着させる方法、さらに特開昭63-77104号公報では、R-B-Fe系永久磁石の表面にエポキシ樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、アルキ

ド樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂等の塗装用合成樹脂等の耐酸化性樹脂を塗布する方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来の技術で述べられているR-B-Fe系永久磁石の防食方法は、いずれも上記永久磁石の表面にZn, Al、または合成樹脂等の耐食性のある保護膜を被着させるもので、磁石の製造工程とは別の工程が必要となり、工程が複雑化する上にコスト高となり、さらに、上記合成樹脂保護膜は厚さがあるために特に小型磁石製品の寸法精度を悪くする。いずれにしても上記防食方法は上記永久磁石の外部を腐食等に対して保護するにすぎず、上記保護膜がはく離したりまたは亀裂が生じたりした場合には、それらの個所から内部に腐食が浸透し、内部的な腐食は防止できず、それに伴って磁気特性も劣化するという問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、耐食性にすぐれ、かつ磁気特性にもすぐれたR-B-Fe系焼結磁石を製造すべく研究を行った結果、 $R_2Fe_{14}B$ 相（以下、主相という）と上記主相のまわりに存在する粒界相とからなる組織を有するR-B-Fe系焼結磁石であって、粒界相に、Ni, Co, Mn, Cr, Ti, V, Al, Ga, In, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, Si, ReおよびWのうち少なくとも1種（以下、Mという）が20～90原子%を含有した粒界相を有するR-B-Fe系焼結磁石は、すぐれた耐食性を有する、という知見を得たのである。

【0007】この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、（1）主相と粒界相からなるR-B-Fe系焼結磁石において、上記粒界相は、M：20～90原子%

を含む粒界相である耐食性および磁気特性にすぐれた希土類-B-Fe系焼結磁石、に特徴を有するものである。

【0008】上記Mが粒界相に20原子%未満含まれていても十分な耐食性が得られず、一方、粒界相にMが90原子%を越えて含有させようとすると、製造中に上記Mは主相にも拡散侵入するために耐食性は向上するが磁気特性が大幅に低下するので好ましくない。

【0009】上記Mを含有した粒界相は図1に示されるRリッチ相よりも腐食しにくい相であり、この腐食しにくい粒界相は焼結過程での結晶粒の成長を抑制し高密度化させる作用を有するために耐食性および磁気特性が共に優れたR-B-Fe系焼結磁石が得られるものと考えられる。

【0010】この発明の粒界相にM：20～90原子%を含む希土類-B-Fe系焼結磁石は、所定の組成を有するR-B-Fe系合金粉末にMの超微粉末またはMの水素化物粉末を0.0005～3重量%配合し、混合し

て得られた混合粉末を、成形し、非酸化性雰囲気中、温度：900～1200℃で焼結することにより製造される。上記R-B-Fe系合金粉末に混合する粉末は、Mの超微粉末よりもMの水素化物粉末の方が好ましい。Mの超微粉末は焼結中に $R_2Fe_{14}B$ 相に拡散するが、Mの水素化物粉末は $R_2Fe_{14}B$ 相に拡散する量が少なく、焼結中にMの水素化物の水素は放出され、Mのみが粒界相に残留する。

【0011】このようにして製造された希土類-B-Fe系焼結磁石は、必要に応じて非酸化性雰囲気中、温度：400～700℃で熱処理してもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】

実施例1～7および従来例

まず、15%Nd-8%B-残Fe（但し%は原子%）となるように溶解し、合金インゴットを作製した。この合金インゴットをアルゴン雰囲気中で温度：1050℃、20時間保持の熱処理を行ったあと、粉碎し、平均粒径：35 μ mのR-B-Fe系合金粉末を用意した。

【0013】さらに添加粉末として、ZrH₂粉末（平均粒径：1.3 μ m）、TaH₂粉末（平均粒径：1.5 μ m）、TiH₂粉末（平均粒径：1.3 μ m）、NbH₂粉末（平均粒径：1.3 μ m）、VH粉末（平均粒径：1.5 μ m）およびHfH₂粉末（平均粒径1.3 μ m）を用意し、これら粉末を上記15%Nd-8%B*

*B-残Fe（但し、%は、原子%）のR-B-Fe系合金粉末と0.0005～3重量%の範囲内の所定割合となるように配合し、混合して混合粉末とし、これら混合粉末を成形圧：2t/cm²で磁場中（14kOe）にて成形し、たて：20mm×横：20mm×高さ：15mmの成形体を作製した。これら成形体を真空中（10⁻⁵Torr）で10℃/minの昇温速度にて加熱し、温度：1080℃、2時間保持の条件で焼結し、100℃/minの冷却速度で冷却した。

【0014】この焼結体を加熱速度：100℃/minで加熱し、温度：620℃、2時間保持したのち、100℃/minの冷却速度で冷却し熱処理した。

【0015】この熱処理した焼結体の組織を調べたところ、 $R_2Fe_{14}B$ 相および粒界相からなり、図1とほぼ同一の組織を有しており、上記粒界相の組成を、STEMにより測定してその結果を表1に示した。さらに、上記焼結体の磁気特性を測定し、この焼結体を温度：60℃、湿度：90%の大気中に1000時間放置して耐食試験を行なった後、再度、磁気特性を測定するとともに錆の発生状況を目視により観察し、これらの結果を表1に示した。表1において、耐食試験前に測定した磁気特性の測定値を「耐食試験前」の欄に、耐食試験後に測定した磁気特性の測定値を「耐食試験後」の欄に示した。

【0016】

【表1】

| 種 別 | | 粒界相の成分組成 (原子%) | | 目視による錆 の状況 | 磁 気 特 性 | | | | | |
|-------------|---|-----------------|--------|---------------|------------|---------------|-----------------------------|------------|---------------|-----------------------------|
| | | 金 属 元 素 | Ndリッチ相 | | 耐 食 試 験 前 | | | 耐 食 試 験 後 | | |
| | | | | | Br (KG) | iHc (K Oe) | BH _{max} (MGOe) | Br (KG) | iHc (K Oe) | BH _{max} (MGOe) |
| 実 施 例 | 1 | Zr : 32 | 残 | 錆なし | 12. 6 | 13. 6 | 38. 0 | 12. 4 | 13. 2 | 37. 0 |
| | 2 | Ta : 45 | 残 | 錆なし | 12. 5 | 13. 5 | 37. 8 | 12. 3 | 13. 2 | 36. 2 |
| | 3 | Ti : 85 | 残 | 錆なし | 12. 5 | 14. 5 | 38. 3 | 12. 4 | 14. 1 | 37. 6 |
| | 4 | Nb : 59 | 残 | 錆なし | 12. 5 | 14. 3 | 38. 2 | 12. 4 | 13. 9 | 37. 5 |
| | 5 | V : 88 | 残 | 錆なし | 12. 4 | 14. 5 | 37. 8 | 12. 4 | 14. 1 | 37. 6 |
| | 6 | Hf : 52 | 残 | 錆なし | 12. 5 | 13. 9 | 38. 0 | 12. 4 | 13. 6 | 37. 4 |
| | 7 | Nb : 21 Hf : 23 | 残 | 錆なし | 12. 5 | 13. 6 | 37. 8 | 12. 3 | 13. 3 | 36. 3 |
| 従 来 例 | | — | 100 | 著しい | 12. 5 | 12. 5 | 36. 8 | 11. 2 | 7. 5 | 22. 0 |

表1の結果から、粒界相に金属元素の存在しない従来例と比べて、粒界相に金属元素が存在しているこの発明の希土類-B-Fe系焼結磁石は磁気特性に優れているとともに耐食性にもすぐれていることがわかる。

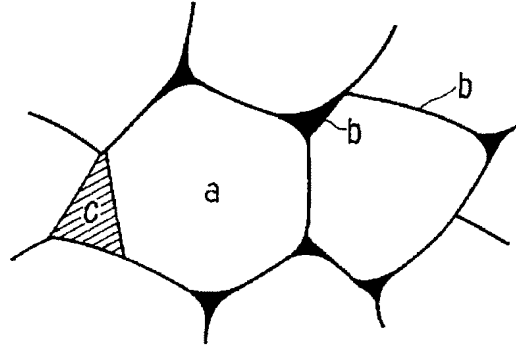
【0017】

【発明の効果】この発明のR-B-Fe系焼結磁石には表面処理する必要がなく、また焼結磁石の磁気特性の劣化が少ないので、この磁石を組み込んだ装置の性能の低下が防止されるという産業上すぐれた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

* * 【図1】 R-B-Fe 系焼結磁石の組織図である。

【図1】



a: $R_2Fe_{14}B_4$ 相

b: Rリッチ相

c: RFe_4B_4 相 (Bリッチ相)